

Synthesis gas produced by electrolysis using hollow micro-fibers as solid electrolytes

Publication number: JP2002505515 (T)

Publication date: 2002-02-19

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:




- international: *B01D53/22; B01D53/32; C01B3/50; C01B3/56; C01B13/02; C07C31/04; C25B1/02; C25B9/00; C25B9/08; C25B13/02; H01M8/06; B01D53/22; B01D53/32; C01B3/00; C01B13/02; C07C31/00; C25B1/00; C25B9/00; C25B9/06; C25B13/00; H01M8/06; (IPC1-7): C07C31/04; H01M8/06; B01D53/22; C01B3/56; C01B13/02; C25B1/02; C25B9/00*

- European: B01D53/32E; C01B3/50B; C25B1/02; C25B9/00; C25B13/02

Application number: JP20000534699T 19990301

Priority number(s): DE19981008411 19980301; WO1999EP01325 19990301

Also published as:

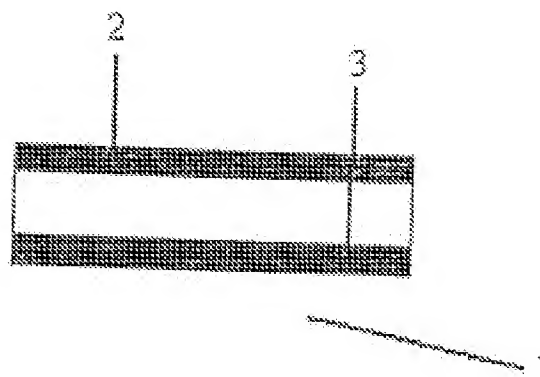
 DE19908863 (A1)
 ZA9901624 (A)
 US6428678 (B1)
 EP1066417 (A1)
 EP1066417 (B1)

more >>

Abstract not available for JP 2002505515 (T)

Abstract of corresponding document: **DE 19908863 (A1)**

Synthesis gas is obtained by electrolysis using hollow micro-fibers as solid electrolytes, the internal and external surfaces of which support the anodes and cathodes. The fibers are made using zirconium oxide stabilized by yttrium. The external diameter is from 50 to 280 μ m. The feed gas is a mixture of CO₂ and H₂O which following high temperature electrolysis is converted to CO and H₂, the O₂ separating through the fiber wall as a permeate. The hydrogen is subsequently separated using a gas separation membrane also made of hollow micro-fibers.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-505515

(P2002-505515A)

(43) 公表日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 8/06		H 0 1 M 8/06	R 4 D 0 0 6
			B 4 G 0 4 0
B 0 1 D 53/22		B 0 1 D 53/22	4 G 0 4 2
C 0 1 B 3/56		C 0 1 B 3/56	Z 4 H 0 0 6
13/02		13/02	Z 4 K 0 2 1
		審査請求 有	予備審査請求 有 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-534699(P2000-534699)
 (86) (22) 出願日 平成11年3月1日(1999.3.1)
 (85) 翻訳文提出日 平成12年9月1日(2000.9.1)
 (86) 国際出願番号 P C T / E P 9 9 / 0 1 3 2 5
 (87) 国際公開番号 W O 9 9 / 4 5 1 7 2
 (87) 国際公開日 平成11年9月10日(1999.9.10)
 (31) 優先権主張番号 1 9 8 0 8 4 1 1 . 0
 (32) 優先日 平成10年3月1日(1998.3.1)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

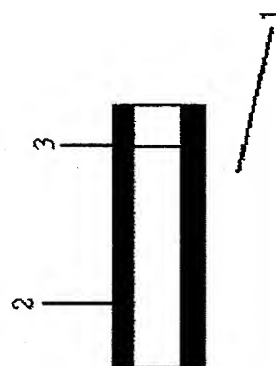
(71) 出願人 レネベック・クラウス
 ドイツ D-73240 ヴェンドリンゲン
 ブルーメンシュトラッセ 16
 (72) 発明者 レネベック・クラウス
 ドイツ D-73240 ヴェンドリンゲン
 ブルーメンシュトラッセ 16
 (74) 代理人 弁理士 永井 義久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成ガスの製造方法および装置

(57) 【要約】

本発明は、特に、布製微小中空ファイバー (1) を固体電解質として用いて行われる、電気分解による合成ガスを得るための方法に関する。前記ファイバーの内側および外側表面は陽極 (2) または陰極 (3) を支える。装置は、複数積層された布製微小中空ファイバー (1) を固体電解質として用い、その内側表面および外側表面に陽極 (2) および陰極 (3) を支持し、微小中空ファイバーの端部は寸法が安定するようにフレーム (4) に拘束されることを含む方法の実行に適している。



【特許請求の範囲】

【請求項1】内側表面および外側表面に陽極（2）および陰極（3）をそれぞれ有する布製微小中空ファイバー（1）を固体電解質として用いることを特徴とする、電気分解による合成ガスの製造方法。

【請求項2】前記布製微小中空ファイバー（1）が、希土類金属により安定化されたチタン族の酸化物から形成されたことを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項3】布製微小中空ファイバー（1）がイットリウム安定化ジルコニウム酸化物から形成されたことを特徴とする、請求項2記載の方法。

【請求項4】微小中空ファイバー（1）が、約 $1\mu\text{m}$ ～ 10mm 、特に約 $50\mu\text{m}$ ～ $280\mu\text{m}$ の外径を有するものとされた、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】二酸化炭素と水または水蒸気を微小中空ファイバー管の一端部にそれぞれ送り込むとともに高温電気分解下におき、透過物として中空ファイバーの壁を通り抜け出る酸素を、中空ファイバー管の第2の端部からわき出る一酸化炭素および水素の混合物の形態をした合成ガスから分離して寄せ集めることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】中空ファイバー電解質の管を離れた生成酸素を、ガス分離膜を通過させることにより一酸化炭素から分離することを特徴とする、請求項5記載の方法。

【請求項7】ガス分離膜が微小中空ファイバー膜として形成されたことを特徴とする、請求項6記載の方法。

【請求項8】生成した水素を燃料電池の燃料として供給することを特徴とする、請求項6または7の少なくとも1項に記載の方法。

【請求項9】燃料電池反応の少なくとも一つの反応性生物を合成ガス反応に戻すことを特徴とする、請求項8記載の方法。

【請求項10】合成ガスに含まれる一酸化炭素を分離するとともに、水素または水素供給物質を用いて炭化水素を含む化合物、特にメチルアルコールとなして安定化することを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】メチルアルコールの合成に必要とされる水素を、第8亜族の元素の塩溶液から、特にパラジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムまたは白金から得るとともに、その際に、触媒として金属水素化物、特に水素化マグネシウムまたは鉄チタン水素化物および／または金属炭化物を用い、要求される反応エネルギーを電解槽によって得ることを特徴とする、請求項10記載の方法。

【請求項12】前記反応の少なくとも一つの反応物および反応生成物間の熱交換を、熱交換手段としての不活性表面を有する微小中空ファイバーを用い、特に交差流方式で作動させることにより実行することを特徴とする、請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】合成ガス反応に必要とされる二酸化炭素を、水または水蒸気をとともなう炭素含有化合物の反応から、二酸化炭素を含むガスから、または固体貯蔵媒体、特にバリウム炭酸塩から得ることを特徴とする、請求項1～12のいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】複数積層された布製微小中空ファイバー(1)を固体電解質として有し、その内側表面および外側表面に陽極(2)および陰極(3)をそれぞれ備え、微小中空ファイバーの端部は形状が安定するようにフレーム(4)に拘束されたことを特徴とする、電気分解による合成ガスの製造装置。

【請求項15】積層体の内側の微小中空ファイバーは相互に平行に配列され、かつフレーム(4)は長方形または正方形をなしていることを特徴とする、請求項14記載の装置。

【請求項16】前記布製微小中空ファイバー(1)が、希土類金属により安定化されたチタン族の酸化物から形成されたことを特徴とする、請求項14または15記載の装置。

【請求項17】布製微小中空ファイバーがイットリウム安定化ジルコニウム酸化物から形成されたことを特徴とする、請求項16記載の装置。

【請求項18】合成ガスの製造における反応物および反応生成物間の熱交換手段として作用する、布製微小中空ファイバーからなる少なくとも一つの積層体をさらに有することを特徴とする、請求項14～17のいずれか1項に記載の装

置。

【請求項19】合成ガスの製造における反応性生物のためのガス分離膜として作用する、布製微小中空ファイバーからなる少なくとも一つの積層体をさらに有することを特徴とする、請求項14～18のいずれか1項に記載の装置。

【請求項20】微小中空ファイバーが、約 $1\mu\text{m}$ ～ 10mm 、特に約 $50\mu\text{m}$ ～ $280\mu\text{m}$ の外径を有するものとされた、請求項14から19のいずれか1項に記載の装置。

【請求項21】積層体が、強磁性材料により形成され表面が部分的にエナメル加工された圧力ハウジング(5)に收容されていることを特徴とする、請求項14～20のいずれか1項に記載の装置。

【請求項22】圧力ハウジング(5)の表面におけるエナメル加工されていない部分は、窒化アルミニウムのコートが施されている、請求項21記載の装置。

【請求項23】圧力ハウジング(5)の表面におけるエナメル加工されていない部分は、金の層が与えられている、請求項21記載の装置。

【請求項24】各積層体相互は、約 90° の角度をなしている、請求項18～23のいずれか1項に記載の装置。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、合成ガスの製造方法および装置に関する。

【0002】**【従来の技術】**

電気エネルギーを発生させるための燃料電池の開発の進展をたどると、そこには、燃料電池反応のための水素含有燃料の要求の高まりがある。これら燃料は、水素ガス、または水素含有化合物、例えばメチルアルコールであり、燃料電池に直接またはガス改質プロセスを経て供給される。特に、燃料電池を電氣的に作動する自動車に用いる場合、燃料は自動車内で製造され直接に利用可能になるという利点がある。燃料としてまたは水素含有燃料を製造するための開始生成物として水素を製造する方法としては、例えば、 CO_2 および H_2O からの公知の合成ガス製造方法を用いることができる。現在では、合成ガスの製造は、大工場では、約 1000°C での高压電気分解により行われている。

【0003】

そのような合成ガスの製造原理は、例えばフォルシュングスフェアブント・ゾネンエネルギー（ソーラー・エネミー・リサーチ会）のテーマン94/95において公表された、エム・シュペヒトおよびエイ・バンディによる”大気中の二酸化炭素からの液体燃料の製造”（“Production of liquid fuels from atmospheric carbon dioxide” by M. Specht and A. Bandi, published in “Themen 94/95” of the Forschungsverbund Sonnenenergie (Solar Enemy Research Institute)）という論文において説明されている。この出版物によれば、管状反応器が合成ガス製造に用いられる。しかしながら、自動車で使用するためには、可能な限り最小のスペースおよび合成ガスの高効率生成を可能にする方法が要求される。

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

したがって、本発明の主たる課題は、例えば自動車の搭載できるような可能な

限り最小のスペースで合成ガスの製造を可能にする装置および方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、上記課題は、内側表面および外側表面に陽極および陰極をそれぞれ有する布製微小中空ファイバーを固体電解質として用いることを特徴とする、電気分解による合成ガスの製造方法により、また複数積層された布製微小中空ファイバーを固体電解質として有し、その内側表面および外側表面に陽極および陰極をそれぞれ備え、微小中空ファイバーの端部は形状が安定するようにフレームに拘束されたことを特徴とする、電気分解による合成ガスの製造装置により解決される。

【0006】

布製微小中空ファイバーを固体電解質として用いることは、電気分解反応のために同時に存在する大きな電極表面に対して小さなスペースしか必要としないという利点を有する。布製ファイバーは布の形態で加工される一般的な布製のファイバーであると理解される。そのようなファイバーは、横断面と比べて非常に長く、また十分な強度と可撓性を有している。これらのファイバーは、小径かつ相応の壁厚を有しているため、中空ファイバーを通した拡散が、先行技術の管状反応器と比較して極めて短時間に達成される。本発明の方法において微小中空ファイバーを使用するためには、それらは、確実に均等な反応パターンとなるように寸法に関して極めて均等でなければならない。このため、微小中空ファイバーの壁厚および外形の変動は、約 $\pm 10\%$ を超えないように、特に約 $\pm 10\%$ を超えないようにするのが好ましい。特に好適なのは、これらの変動が $\pm 6\%$ 未満にある微小中空ファイバーである。

【0007】

そのような微小中空ファイバーの製造方法については、例えば本出願人によるEP-A-0 874 788に説明されている。その微小中空ファイバーは、約 $0.01 \sim 15 \mu\text{m}$ の非常に薄い壁厚および 0.5 から $35 \mu\text{m}$ まで小さくなる外径を有するように作ることができる。そのような微小中空ファイバーは、小さな寸法により

、例えば破断無く著しく容易に曲げることができる等の布の特性を示す。EP-A-0 874 788に説明される製造方法によれば、微小中空ファイバーを極めて正確な寸法に、壁厚および外径の変動は $\pm 6\%$ 未満に製造することができる。外径値および特に壁厚値を維持する正確さにより、中空ファイバーの長手方向全体にわたり均等な反応パターンが可能となる。

【0008】

この代わりに、平坦、平滑または構造化された可塑性双極性電解質の箔から、巻いてストローにする或いは螺旋状または渦巻き状の管にすることで、要求される中空ファイバーを製造することができる。このようにして、特に、約0.28～10mmの外径を有する中空ファイバーを製造することができる。箔を巻いてストローにするときには、この関係で、一つが例えば巻きタバコを作るために知られている方法と同様にして進行する。このようにして製造されるストローまたは螺旋状の管の長さは、通常、約0.03～3.00mの間とするのが好ましく、本発明の合成ガスの製造方法への適用との関係では、約0.03m～0.20mの長さが好ましい。望ましい及び技術的に適切な、あらゆる長さ／直径の比を実現することが可能である。ストローまたは螺旋状の管は形成後、窯業的に焼成される。電解質の箔は、ストローまたは螺旋状の管にする工程よりも前に電極材料とともに押し出し成形することができる。その関係で、電解質の箔を製造するために特にゾルーゲルプロセスを用いることができる。

【0009】

例えばプリーツをつける、または曲げる、または波形にする等の構造化された電解質の箔をストローまたは螺旋状の管を作るのに用いることによって、反応に利用可能なストローまたは管の表面をさらに増大させることができる。構造化された箔を用いる他の利点は、それから製造されるストローまたは管の曲げ強度が増大するところにある。

【0010】

本発明において用いる微小中空ファイバーの開始材料としては、他の加水分解可能な物質、コラーゲン、たんぱく質、尿素、ゼラチン、澱粉、またはセラミック材料もしくはセラミック材料の前駆物質を用いることができる。

【0011】

合成ガスの製造に必要な熱エネルギーは、例えばゼオライトの湿潤により得ることができる。また、蓄熱にはアルミニウムおよびスズの溶融物が適している。さらにまた、大気触媒バーナーを用いることも考えられる。

【0012】

反応性を向上するため及び低い動作温度を達成するために、布製微小中空ファイバーの両側が、触媒、好適には第8亜族の成分によりコートされる。ここに、白金が特に好適なものと考えられる。この触媒を用いることにより、高温電解質および圧力0.1～3バールの場合に、すでに約85℃～180℃または500℃～730℃で効果的な合成ガス反応が起こる。圧力容器は、この場合圧力が12バールまで上昇するように設計される。白金触媒を用いるときには、クラスターに対する原子の数を8～15に増加させるのが好ましい。このようにすることで、さらに材料の節約が可能となる。さらに、増加されたクラスター中の原子数により、触媒の開始時間を短縮し、かつ反応物の反応性を増加させることができる。触媒は、微小中空ファイバー膜を通過するガス流れを妨げないように多孔質のものとされる。

【0013】

さらに、触媒として適しているのは、次のような材料：スピネル(MgAlO)、二酸化チタン(鋭錐石の形態をしたもの)、五酸化バナジウム、三酸化タングステン、酸化銅、酸化モリブデン、および酸化鉄、である。軽白金と同様に重白金も触媒材料として適している。好適には、布製微小中空ファイバーは、希土類金属により安定化されたチタン族の酸化物から形成される。本発明方法において特に好適には、布製微小中空ファイバーはイットリウム安定化ジルコニウム酸化物から形成される。この材料は、電解質材料として知られ、電気分解に要求される温度条件下に非常に適することが判明している。

【0014】

本発明の合成ガス製造方法に使用する場合、微小中空ファイバーは約1 μm ～10mm、特に約50 μm ～280 μm の外径を有するものであるのが、特に好ましい。かかる寸法の中空ファイバーは、容易に積層配列することができ、また

取扱も容易である。さらに、それらは卓越した表面積／体積比を有する。

【0015】

本発明方法は、二酸化炭素と水または水蒸気とを微小中空ファイバー管の一端部にそれぞれ送り込むとともに高温電気分解下におき、透過物として中空ファイバーの壁を通り抜け出る酸素を、中空ファイバー管の第2の端部からわき出る一酸化炭素および水素の合成ガスから分離して寄せ集めるようにして、行うのが好ましい。発生する酸素は、次いで例えば燃料電池に供給される。このようにして合成ガスに含まれる水素ガスと同様に副産物の酸素を役立てることが可能である。

【0016】

中空ファイバー電解質の管からわき出た合成ガス中の含有水素を一酸化炭素から分離するために、水素ガスをガス分離膜を通過させることができる。そしてこの膜の多孔度は、水素ガスはこれを通して拡散する一方で一酸化炭素は入側に残留するように、選択される。可能な限り清浄に2つのガス成分を分離することは、合成ガス的一方又は両方の成分を使用する次工程を高効率にする観点から特に望ましい。

【0017】

ガス分離膜としては、微小中空ファイバーの形態とすることができる。この場合、電解質微小中空ファイバーからわき出る合成ガスは、ガス分離中空ファイバーの管に送り込む。ガス分離に用いる微小中空ファイバーの寸法は、合成ガス製造のためのそれと実質的に等しくすることができ、その場合、ガス分離のための中空ファイバーには電極は必要ない。

【0018】

本発明方法は、燃料電池、特に自動車に搭載のものによる電気エネルギーの発生のためのシステム構成において使用することができる。そして、合成ガス反応により、燃料電池を作動するのに必要な水素ガスを供給する、すなわち燃料電池に直接に送り込む、あるいは更に処理して炭化水素含有化合物、特にメチルアルコールにすることができる。メチルアルコールを製造する中間工程により、メチルアルコールが通常の条件下で液体であるため例えば自動車への搭載において容

易に貯蔵または緩衝貯蔵しておくことができるという利点がある。このようにして、燃料の製造時間およびその使用時間を良好に分離することができる。

【0019】

したがって、合成ガスに含まれる水素は、分離後に燃料電池へ燃料として送り込むことができる。そして、燃料電池では、エネルギーの放出をとまなう酸化反応が起こり、そのエネルギーを例えば電気自動車の駆動等に用いることができる。

【0020】

反応性生物の複数回の利用という点に関し、燃料電池反応の少なくとも一つの反応生成物を合成ガス反応に戻し送り込むのは好ましい。例えば、燃料電池反応で生成する二酸化炭素は、さらに、 $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ というメチルアルコールの合成に用いることができる。

【0021】

合成ガスに含まれる一酸化炭素は分離することができ、水素または水素供給物質を用いて炭化水素を含む化合物、特にメチルアルコールを合成することができる。前述の式 $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ というメチルアルコールの製造に相当する一方で、生成水の生成なしに実行でき、他方で第2の反応中に触媒が頻繁な材料の再生に必要となるエージングの兆候を急速に呈する、 $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ という反応が適している。

【0022】

メチルアルコールの合成に必要とされる水素を、第8亜族の成分の塩溶液から、特にパラジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムまたは白金から得るとともに、その際に、触媒として金属水素化物、特に水素化マグネシウムおよび／または金属炭化物を用い、要求される反応エネルギーを電解槽によって得るのは好ましい。反応それ自体は、例えば式 $\text{Pd} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pd}^* + 2\text{H}_2 + \text{CO}_2$ によって起こり、合成ガスの製造で用いるのと同じ寸法を有する微小中空ファイバー内で実行される。さらにこの場合、中空ファイバーの壁は電極として形成され、内壁が陽極として機能する。そして、水素は微小中空ファイバーの内側で放出され、二酸化炭素が微小中空ファイバー壁を通してわき出るのに対して、

例えば分子篩い手段により分離することができる。この水素源は、さらにまた本発明の合成ガスの製造におけるメチルアルコールの製造に用いることができる。

【0023】

水素は更に $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$ または $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ という反応から得ることもできる。一酸化炭素およびその化合物に加えて、要求される水素はシリコンまたはその化合物に基づいて得ることができる。ここでは、特に $Si + 3H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 2H_2$ または $SiH_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4H_2$ という反応に言及する。 SiO_2 と他の物質との続いて起こる反応のために、マグネシウムまたはアルミニウムを用いることができる。これらは式 $2Mg + SiO_2 \rightarrow Si + 2MgO$ または $4Al + 3SiO_2 \rightarrow 3Si + 2Al_2O_3$ によって起こる吸熱反応である。反応性物質 Al_2O_3 は、反応サイクルからサイクロン分離装置により取り除くことができ、例えば微小中空ファイバーの製造のための原材料として再利用することもできる。

【0024】

最終的に、炭化物、特にマグネシウムおよびカルシウムの炭化物は、 $Mg_2C_3 + 4H_2O \rightarrow 2Mg(OH)_2 + C_3H_4$ または $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$ という反応の構成の範囲内において、水素キャリアとして用いることができる。さらにまた、燃料サイクルにおける炭化物は、吸熱反応に必要な利用可能な熱エネルギーを作るための加熱媒体に適している。

【0025】

合成ガスの製造に必要な二酸化炭素は、例えば水または水蒸気をとまなう炭素含有化合物の反応から、二酸化炭素を含むガスから、または固体貯蔵媒体、特にバリウム炭酸塩から得ることができる。特に、空気からの二酸化炭素を用いることもできる。固体貯蔵媒体としては、酸化バリウムが適しており、その場合、式 $BaO + CO_2 \rightarrow BaCO_3$ により二酸化炭素が貯蔵される。また分子篩いにおける二酸化炭素の付着が考えられる。合成ガスの製造に関しては、二酸化炭素は、さらに式 $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ により変化させることができ、また式 $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ によりメタンを製造するのに使用することができ、これらは言い換えれば燃料電池の作動のための水素の貯蔵媒体を構成する。

【0026】

好適には、前述の反応の少なくとも一つの反応物および反応生成物間の熱交換を、熱交換手段としての不活性表面を有する微小中空ファイバーを用い、特に交差流方式で作動させることにより実行する。これは、例えば本発明の合成ガスの製造それ自体に有利である。この場合、二酸化炭素および水または水蒸気は、電解質微小中空ファイバーに送り込まれる前に、不活性表面を有する微小中空ファイバーの内側に一緒に送り込まれ、それらは、合成ガスの製造において熱交換ファイバーの長軸に対して直交して流れる反応性生物により加熱される。この場合、高温電気分解に必要な消費エネルギーを著しく低減することができる。

【0027】

生成したメチルアルコールは、いわゆるDM燃料電池（直接メタノール燃料電池）において燃料として直接使用するか、または式 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ の反応によるいわゆるガス改質プロセスを受けさせることができ、その場合、放出水素は、例えば一般的な燃料電池（プロトン交換膜燃料電池）の作動に用いることができる。改質プロセスから得られる水素を用いる利点は、DM燃料電池におけるメチルアルコールの直接利用に対して、著しく大きなパワーを前者の方法にもたらすところにある。したがって、水素を燃料として用いる場合、メチルアルコールの直接使用の効率が約20%しかないのに比して、60%の効率を得ることができる。

【0028】

また、ガス改質プロセスは、微小中空ファイバーを反応容器として用いて実行することができ、その場合に、このプロセスで用いる微小中空ファイバーを、合成ガスの製造で使用する微小中空ファイバーと同じ開始材料から作ることができ、さらに触媒、好適には第8亜族の元素からなる触媒でコートすることができる。改質プロセスに必要な熱エネルギーは、利用可能な電解槽またはマイクロ波手段により作ることができる。また、ここに微小中空ファイバー熱交換器を使用することにより、エネルギー節減を高めることができる。

【0029】

好適な電気分解による合成ガスの製造装置は、複数積層された布製微小中空フ

ファイバーを固体電解質として有し、その内側表面および外側表面に陽極および陰極をそれぞれ備え、微小中空ファイバーの端部は形状が安定するようにフレームに拘束されたものである。積層された微小中空ファイバーは、有限の厚さを有する円盤を形成し、フレームにより境界が定められる。微小中空ファイバーは、適した方法、例えばフレームに微小中空ファイバーの端部を鑄込む等により、フレームへ拘束される。中空ファイバー管への流通が可能なように、フレーム外表面に中空ファイバーの端部が露出される。

【0030】

好適には、積層体の内側の微小中空ファイバーは相互に平行に配列され、その場合にフレームは長方形または正方形をなしている。よって、積層体の微小中空ファイバーは、全て実質的に同じ長さを有する。この態様では、中空ファイバー管内への材料の送り込みは両端部において行われる。

【0031】

本発明の装置は、合成ガスの製造における反応物および反応生成物間の熱交換手段として作用する、布製微小中空ファイバーからなる少なくとも一つの積層体をさらに有するものとできる。合成ガスの製造のために熱交換手段を用いることの利点については、既に先に説明している。

【0032】

特に好適な態様によれば、本発明の装置は、合成ガスの製造における反応性生物のためのガス分離膜として作用する、布製微小中空ファイバーからなる少なくとも一つの積層体をさらに有する。

【0033】

各積層体は、機能モジュールとして、それらを順に他のものの上に積層する及び／または相互に相対的に90度オフセット配列することができるように、同一の寸法および形状を有するのが好ましい。このようにして、多機能モジュールを製造することができる。自動車の駆動エネルギーを与える燃料電池の燃料を供給するために電気モータ自動車に対して容易に搭載し収容できるように、その寸法は小さくされる。前述の反応の吸熱のために必要なエネルギーは、利用可能ないわゆる電解槽、例えば風力電解層などにより作ることができる。

【0034】

本発明においては、各積層体または機能モジュールは、強磁性材料により形成され表面が部分的にエナメル加工された圧力ハウジングに收容することができる。高温電気分解のプロセスに、部分的にエナメル加工された圧力容器を使用することは、当業者にとって周知のことである。この場合、エナメル層は、高温反応物と強磁性材料との接触を避ける役割を担う。

【0035】

圧力ハウジングの表面におけるエナメル加工されていない部分には、窒化アルミニウムの第1のコートを施すことができる。窒化アルミニウムは、優れた熱伝導特性を有し、エナメル加工されていない表面パーツのスケール防護の役割を担う。ハウジングの製造中に、窒化アルミニウムでコートされる表面の一部に形成される炭素または黒鉛の層は、エナメル加工および溶接作業中の酸化反応から同様に保護される。このようにして、さらに1100℃を超える温度での材料の安定性が達成される。

【0036】

代替りの態様として、圧力ハウジングの表面におけるエナメル加工されていない部分に、金の層を付与することができる。金は、非常に高い熱伝導性を有するとともに、酸化プロセスの影響もないという利点を有し、そのため、この場合には溶接またはエナメル加工プロセス中の炭素または黒鉛の層をなしで済ますことができ、未処理の鋼に直接に金メッキを施すことができる。化学選択金メッキは、ここでは予め銀メッキを使用することを補う。金メッキの結果、作業表面はより化学的な耐久性を有するようになる。金は比較的に高価であるにもかかわらず、 μm の範囲の薄さしか金メッキを必要としないことから考えると、圧力容器のエナメル加工されていない部分の表面の侵食は、相対的に経済的な方法で避けることができる。

【0037】**【発明の実施の形態】**

本発明の非限定的な具体例を図示した添付図面を参照しながら、本発明についてより詳細に説明する。

【0038】

図1 aおよび1 bは、本発明に係る方法の実施に適した微小中空ファイバーを示しており、これは全体において参照符号1により示される。微小中空ファイバー1は、半透過性または擬似半透過性であり、その表面に相互に離間した一对の電極、この場合陽極2を外側に陰極3を内側に備えている。物質流の案内に応じて、一对の電極のいずれかを陰極または陽極として用いる。外側表面の電極は、例えば紡糸フリースの形態の触媒でそれぞれコートすることができる。

【0039】

図1 cは、フレーム4内における微小中空ファイバー1の配置を概略的に示しており、微小中空ファイバーの端部は例えば鑄込み等により固く拘束されている。図面の明瞭さを損なわないように、この図では微小中空ファイバーが4本だけ、拡大され且つ広い相互距離で配列されて示されている。実際には、個々の微小中空ファイバーは相互に近接して束ねられ、図面平面に対して直交するフレームの全高さにわたり積層される。フレーム4は、好適には長方形または正方形とされ、その場合に微小中空ファイバー1は相互に平行に配列される。各フレームを他のものの上に積層するか、および／または、各段において4つのフレームを相互に90度ずつ円周方向にオフセットする形態に配列することができる。

【0040】

フレーム4は、図2 aおよび2 bに示される、合成ガスの製造および後続のあらゆる反応において発生する圧力に耐えることができるハウジング5内に收容される。そのようなハウジング5は、例えば合成ガスの製造用、ガス分離用、ならびにいくつかの物質流の熱交換用に用いられる、いくつかの機能モジュールを收容できる。その物質流はこれらの図に例としてだけ示されている。実際には、物質流の案内は、ハウジング5内の個々の機能モジュールのタイプや配置に依存する。

【0041】

物質流の案内例が図2 cに示されている。参照符号aは合成ガス製造のための機能モジュールを示しており、微小中空ファイバーの縦断面により概略的に示されている。二酸化炭素と水または水蒸気は、好適には、微小中空ファイバー積層

体の平面に対して垂直に送り込まれ、電極において反応し、発生した酸素もまた中空ファイバーから垂直にわき出し、これに反して、特に H_2 および CO_2 、いくらかの CO_x を含むことがある合成ガスは、中空ファイバーの端部からわき出す。微小マイクロファイバーがその小さな直径のために不適當である、圧力下での合成ガス製造の実行から考えると、この物質流の案内は特に有利である。好適には、不透過性材料からなる他の微小中空ファイバー積層体bが熱交換要素として備えられており、その場合、図示されるように、合成ガスおよび生成酸素は相互に分離され異なる微小中空ファイバーの一端部に送り込まれる。これはガス分離膜により構成される。合成ガス製造に使用される H_2O および CO_2 は、積層体aの微小中空ファイバーを通過するのに先立って、この積層体に垂直に供給される。モジュールまたは積層体cは、合成ガスから水素を分離する役割を担う。最終的には、合成ガスは再び半透過性微小中空ファイバーを横切るように積層体の平面に対して垂直に送り込まれる。そして、水素は中空ファイバー壁を通して拡散し微小中空ファイバーの端部から導出することができ、反対に CO_2 は積層体の平面に対して垂直に導出することができる。

【0042】

付加的に、同一のハウジング5内において、後続のメチルアルコールの合成、ならびに微小中空ファイバー積層体または前述のガス改質プロセスのモジュールのために、区画を設けることができる。本発明の装置を自動車に用いる場合、メチルアルコールの合成中に放出される熱を自動車の空調に用いることができる。さらに、メチルアルコールはタンクに貯蔵することができる。

【0043】

前述の図示の物質流の案内は、例としてのみ与えられたものである。当然、必要に応じて、異なる物質流の案内が可能である。装置は、種々の工程のために微小中空ファイバーを用いて作ることができ、全体的に小さいため、個々の機能モジュールを有する圧力ハウジングを自動車内に収容または載せ、燃料電池により駆動される電気自動車に必要な利用可能な燃料を作ることができる。

【0044】

なお、本明細書の便宜のために、 $1\text{ bar} = 1 \times 10^5\text{ Pa}$ である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図面において、図 1 a は、本発明に係る方法で用いる微小中空ファイバーの縦断面を示し、図 1 b は、図 1 に示す微小中空ファイバーの横断面であり、図 1 c は、微小中空ファイバー積層体の概略を示している。

【図 2】

図 2 a は、本発明に係る合成ガス製造装置のためのハウジングを示し、図 2 b は、図 2 a のハウジングの上面を示し、図 2 c は、本発明に係る方法の実施の概略を示している。

【図 1 a】

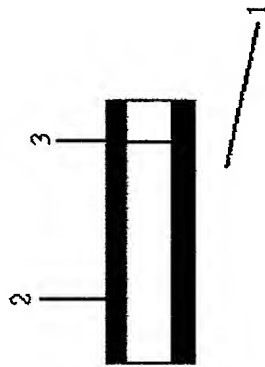


Fig. 1a

【図 1 b】

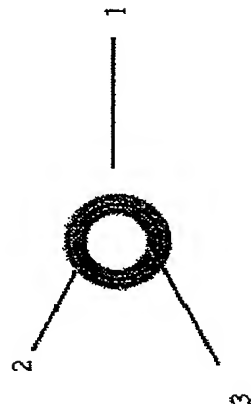


Fig. 1b

【図1c】

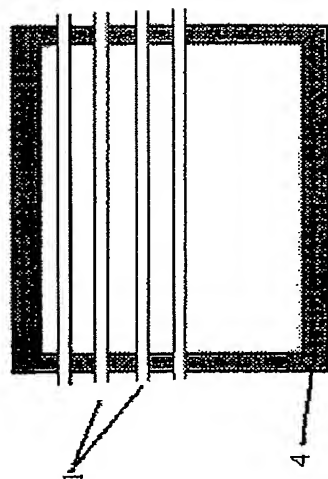


Fig. 1c

【図2a】

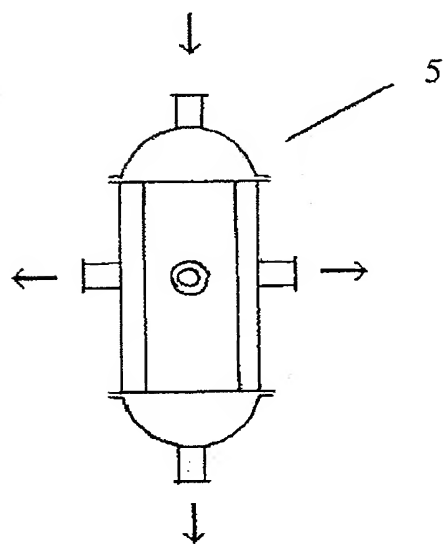


Fig. 2a

【図2b】

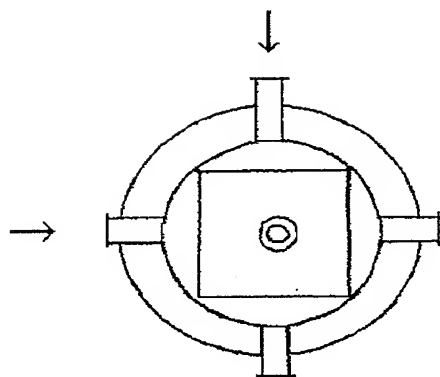


Fig. 2b

【図2c】

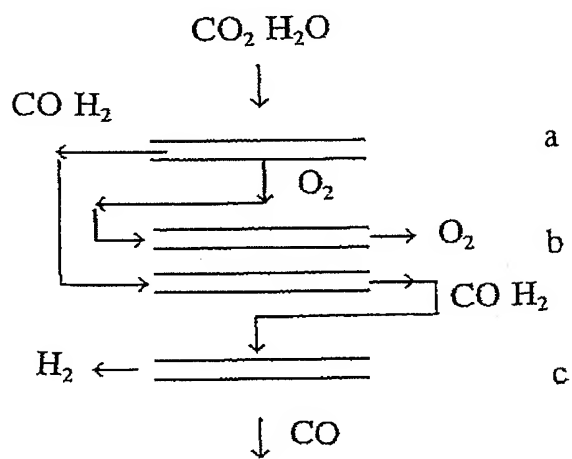


Fig. 2c

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年4月20日(2000. 4. 20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項4】微小中空ファイバー(1)が、約 $50\mu\text{m}$ ～ $280\mu\text{m}$ の外径を有するものとされた、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項20

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項20】微小中空ファイバーが、約 $50\mu\text{m}$ ～ $280\mu\text{m}$ の外径を有するものとされた、請求項14から19のいずれか1項に記載の装置。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 99/01325	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C25B1/02 C25B9/00	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C25B	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
X	US 4 793 904 A (T.J. MAZANEC) 27 December 1988 see column 5, line 31 - line 44
Y	DE 42 35 125 A (ZENTRUM FÜR SONNENERGIE-UND WASSERSTOFF-FORSCHUNG BADEN WÜRTTEMBERG) 21 April 1994 see column 7, line 55 - line 68 see figure 2
Y	WO 97 26225 A (RENNEBECK K.) 24 July 1997 cited in the application see page 10, line 2 see page 11, line 21 see page 15; claims 1-4
	-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 8 June 1999	Date of mailing of the international search report 16/06/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Groseiller, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/01325

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 228 797 A (W. E. BROWN) 11 January 1966 see column 10; claim 1 see column 13; claims 28,29	14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 99/01325

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4793904 A	27-12-1988	AU 2344288 A CA 1325790 A CN 1033260 A, B DE 3854757 D DE 3854757 T EP 0311307 A JP 1143157 A NO 175712 B	06-04-1989 04-01-1994 07-06-1989 18-01-1996 25-04-1996 12-04-1989 05-06-1989 15-08-1994
DE 4235125 A	21-04-1994	NONE	
WO 9726225 A	24-07-1997	AU 1543597 A CA 2243520 A CN 1211966 A DE 19701751 A EP 0874788 A JP 11502906 T NO 983342 A PL 327974 A	11-08-1997 24-07-1997 24-03-1999 24-07-1997 04-11-1998 09-03-1999 31-08-1998 04-01-1999
US 3228797 A	11-01-1966	NONE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
C 2 5 B 1/02		C 2 5 B 1/02	5 H 0 2 7
9/00		C 0 7 C 31/04	
// C 0 7 C 31/04		C 2 5 B 9/00	A
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, B J, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K E, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), E A(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T J, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, B B, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, C Z, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, G H, GM, HR, HU, ID, IL, IN, I S, J P, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, M W, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, S D, SE, SG, SI, SK, SL, T J, T M, T R, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW			
Fターム(参考) 4D006 GA41 GA50 HA21 JA52Z			
MA33 MC03X PB18 PB62			
PB67			
4G040 FA04 FC09 FE01 FE06			
4G042 BA31			
4H006 AC41 BA06 BA10 BA19 BA28			
BA32 BE20 BE40 FE11			
4K021 AA01 BA02 DB07 DB18 DB20			
DB36 DB40 DB43 DC01 DC03			
5H027 AA02 BA11			